

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-265557

(43)Date of publication of application : 06.10.1998

(51)Int.Cl.

C08G 63/08
C08G 63/685
C09K 3/00
// C07D249/20

(21)Application number : 09-091463

(71)Applicant : DAICEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 26.03.1997

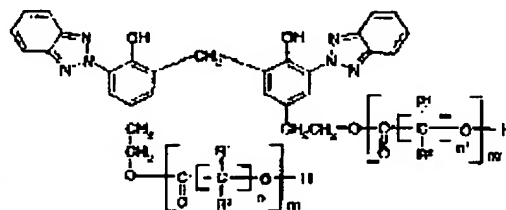
(72)Inventor : ENDO TOSHIRO
ISOBE TOMOHISA
OKUMURA KOICHI

(54) UV-ABSORBER AND ITS PRODUCTION, AND SYNTHETIC RESIN COMPOSITION

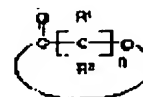
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyester-based UV-absorber excellent in compatibility with various kinds of synthetic resins and capable of giving stable and long-term resistance to light at high level without impairing desirable characteristics of synthetic resins by containing a polymer having any UV-absorbing groups.

SOLUTION: This absorber has any UV-absorbing groups and preferably contains a compound of formula I [R1 and R2 are each H or a 2-10C alkyl; (n) and (n') are each an integer of 4-8; (m) and (m') are each 1-20] as an active principle. The UV-absorber of the formula I is preferably obtained by ring-opening addition polymerization of bis [3-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-hydroxy-benzeneethanol] methane with lactones of formula II (e.g. ϵ -caprolactone). The ring-opening addition polymerization is preferably conducted at 100-220° C in the presence of a catalyst such as tetraethyltitanate in a quantity of 1-5000 ppm based on the charge stock. Preferably the weight ratio of synthetic resin to the UV-absorber of the formula I is (90-99.9):(10-0.1).



I



II

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3714575

[Date of registration]

02.09.2005

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

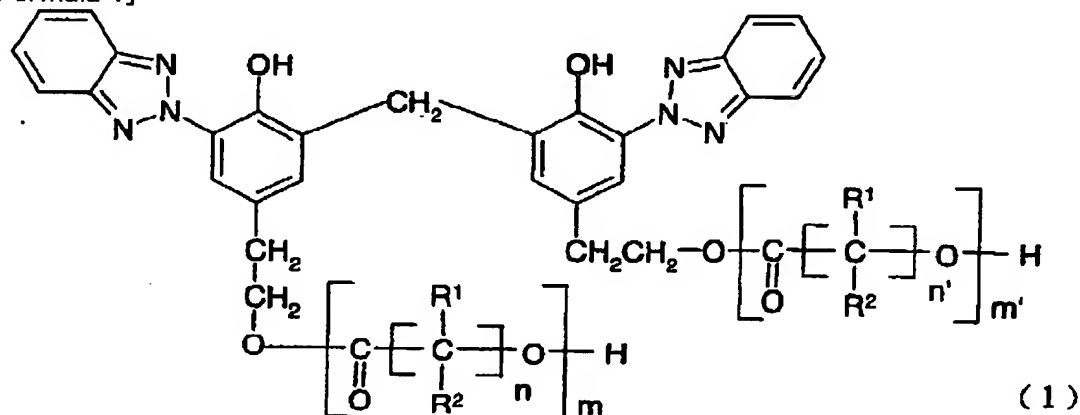
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The polyester system ultraviolet ray absorbent containing an ultraviolet absorption radical.

[Claim 2] The ultraviolet ray absorbent according to claim 1 which makes an active principle the compound shown by the formula (1).

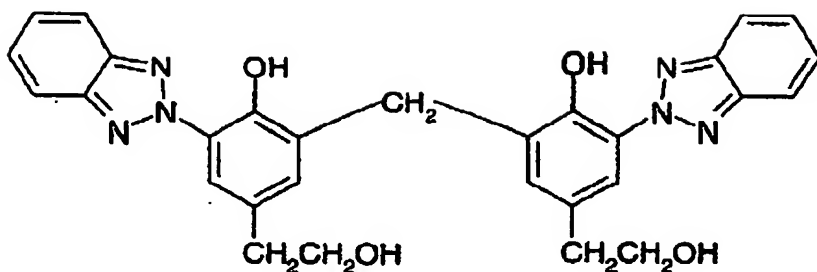
[Formula 1]



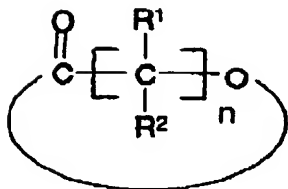
(R¹ ~ R² ; H, 炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、n および n' は 4 ~ 8 の整数、m および m' は 1 ~ 20)

[Claim 3] The manufacture approach of the ultraviolet ray absorbent according to claim 2 which is made to carry out the ring breakage addition polymerization of the lactone expressed with a formula (3) by the compound expressed with a formula (2), and is obtained.

[Formula 2]



(2)



(3)

($R^1 \sim R^2$; H、炭素数1～10のアルキル基、 n は4～8の整数)

[Claim 4] The resin constituent containing synthetic resin and an ultraviolet ray absorbent according to claim 2.

[Claim 5] The resin constituent according to claim 4 which is at least one sort chosen from the group which synthetic resin becomes from a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyolefine, a polycarbonate, polystyrene, acrylic resin, methacrylic resin, a polyamide, polyester, acrylonitrile-butadiene-styrene resin, and thermoplastic polyurethane.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention] This invention relates to the resin constituent which is excellent in an ultraviolet ray absorbent, its manufacture approach, light-proof, and chemical resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although the synthetic resin which has high intensity and high endurance and good fabrication nature is used widely in extensive industrial fields, such as an automobile, the electrical and electric equipment and an electron, and construction, if exposed to light including ultraviolet rays, such as daylight, ultraviolet rays receive degradation and discoloration and it has the fault of causing a fall on the strength under molecular weight low as a result.

[0003] In order to raise the endurance (lightfastness) over the ultraviolet rays of synthetic resin, adding an ultraviolet ray absorbent is usually performed. As such an ultraviolet ray absorbent, benzophenones, such as benzotriazols, such as 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol and 5-chloro-2-(2'-hydroxy-3', 5'-G tert-buthylphenyl) benzotriazol, and 2, 4-dihydroxy benzophenone, a 2-hydroxy-4-octyloxy benzophenone, etc. are known, for example.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, since the ultraviolet ray absorbent of these former is the low-boiling point compound of low molecular weight, if these are added to synthetic resin, it will produce various un-arranging. For example, when an ultraviolet ray absorbent is added so much, phase separation is started and the transparency and the mechanical strength of synthetic resin are made to fall. Then, although addition of an ultraviolet ray absorbent is stopped a little as much as possible, it cannot improve to extent with which it can be satisfied of the lightfastness of synthetic resin in that case. Moreover, since an ultraviolet ray absorbent is vaporized pyrolyzed at the time of shaping of synthetic resin or oozes out on a mold-goods front face, it becomes impossible to continue at a long period of time and to give stable lightfastness to synthetic resin.

[0005] In order to cancel the above faults, the radical which has polymerization nature double bonds, such as a vinyl group, is given to the above-mentioned ultraviolet ray absorbent, the polymerization of this thing is carried out, macromolecule quantification is carried out, compatibility with resin is improved or the attempt which is going to prevent vaporization of an ultraviolet ray absorbent, a pyrolysis, exudation, etc. is made (JP,60-38411,A, JP,62-181360,A, JP,3-281685,A, etc.).

[0006] However, there is a fault as shown also in these ultraviolet absorption nature polymer below, and the room of an improvement is left behind. Namely, depending on the class of synthetic resin, compatibility is inadequate and the mechanical strength of synthetic resin is reduced too. Especially this inclination is remarkable in thermoplastics, such as polyolefine, a polyvinyl chloride, and a polyvinylidene chloride. Moreover, it cannot yet be satisfied in respect of long-term lightfastness.

[0007] Furthermore, although thermoplastics, such as a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, a polycarbonate, a polyamide, polyester, and thermoplastic polyurethane, has a very

high mechanical strength and is widely used as various charges of shaping material A polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, a polycarbonate, polyester, and thermoplastic polyurethane receive decomposition by the alkali component. There is a fault that the mechanical strength falls, and polyamide resin has the fault of dissolving in general-purpose solvents, such as a methanol, and an improvement of chemical resistance [all], such as alkali resistance and solvent resistance, is desired.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The result of having repeated research wholeheartedly this invention persons solving the technical problem of the above-mentioned conventional technique. The polymerization compound obtained by using a well-known ultraviolet ray absorbent as a raw material is excellent in compatibility with the synthetic resin of the large range. In order to be able to give the lightfastness which was excellent, without spoiling the desirable property of synthetic resin, and to produce neither vaporization nor a pyrolysis moreover at the time of shaping of synthetic resin and not to exude on a mold-goods front face, it found out that synthetic resin was covered at a long period of time, and stable lightfastness could be given to it. Furthermore, the ultraviolet ray absorbent which makes the above-mentioned specific polymerization compound an active principle also found out that the alkali resistance excellent in scarce synthetic resin and solvent resistance could be given to alkali resistance and solvent resistance. This invention is completed based on this knowledge.

[0009] That is, this invention relates to the light-proof and the chemical-resistant resin constituent containing the ultraviolet ray absorbent and it which make synthetic resin and a specific compound an active principle.

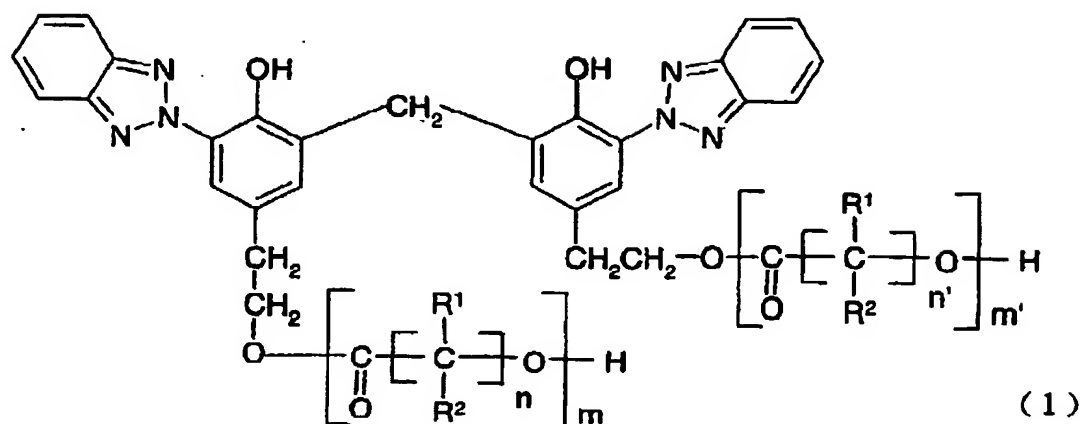
[0010]

[Embodiment of the Invention] In this invention, although there is no limitation and a well-known thing can be conventionally used widely especially as synthetic resin, if the ease of adding of an ultraviolet ray absorbent (it is also called an ultraviolet absorption nature polymer or an ultraviolet absorption nature compound.) etc. is taken into consideration, thermoplastics can use it more suitably. As thermoplastics, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyolefine, a polycarbonate, polystyrene, acrylic resin, methacrylic resin, a polyamide, polyester, acrylonitrile-styrene-butadiene-rubber (ABS) resin, thermoplastic polyurethane, a vinyl chloride-vinylidene-chloride-acrylonitrile copolymer, acrylonitrile-styrene (AS) resin, vinyl acetate resin, polyphenylene ether, polysulfone, polyether sulphone, a polyether ether ketone, liquid crystal plastics, etc. can be mentioned, for example. Also in this, a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, polyolefine, a polycarbonate, polystyrene, acrylic resin, methacrylic resin, a polyamide, polyester, ABS plastics, thermoplastic polyurethane, etc. can be used preferably, for example. Furthermore, scarce thermoplastics can be especially used for the solvent resistance of a polyvinyl chloride, a polyvinylidene chloride, a polycarbonate, polyester, thermoplastic polyurethane, etc., such as thermoplastics lacking in alkali resistance, and a polyamide, preferably also in these. In this invention, it may be used by the one-sort independent, and two or more sorts may use these synthetic resin, mixing.

[0011] In this invention, it is good to use the ultraviolet ray absorbent which makes an active principle the compound shown by the following formula (1) as an ultraviolet absorption nature polymer.

[0012]

[Formula 3]

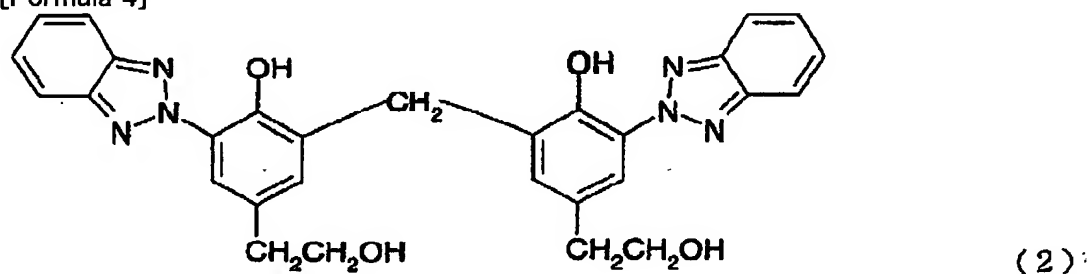


($\text{R}^1 \sim \text{R}^2$; H、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、 n および n' は 4 ～ 8 の整数、 m および m' は 1 ～ 20)

[0013] As long as the value of m and m' is within the limits of the above as an ultraviolet absorption nature compound expressed with a formula (1), there is especially no limit and it can be used.

[0014] The ring breakage addition polymerization of the lactone expressed with the following formula (3) by the alcohol expressed with the following formula (2) as the manufacture approach of an ultraviolet absorption nature compound expressed with a formula (1) is carried out, and it is obtained.

[Formula 4]



($\text{R}^1 \sim \text{R}^2$; H、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、 n は 4 ～ 8 の整数)

[0015] The alcohol expressed with said formula (2) is bis[3-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-hydroxy-benzene ethanol] methane. A compost and a commercial item can be used for this alcohol.

[0016] As lactone expressed with said formula (3), epsilon-caprolactone, a TORIMECHIRU-epsilon-caprolactone, a monomethyl-epsilon-caprolactone, gamma-butyrolactone, delta-valerolactone, etc. are mentioned.

[0017] as the catalyst used when the lactone expressed with said formula (3) to the alcohol expressed with said formula (2) carries out ring breakage addition polymerization -- organotin compounds, such as organic titanium system compounds, such as tetraethyl titanate, tetrabutyl

titanate, and tetra-propyl titanate, the first tin of octylic acid, dibutyltin oxide, dibutyltin dilaurate, and a Monod n-butyl tin fatty-acid salt, a stannous chloride, and bromination — the first tin of halogenation, such as the first tin and the first tin of iodation, etc. is mentioned.

[0018] The 0.1–10000 ppm of the amount of the catalyst used are 1–5000 ppm preferably to a preparation raw material. In less than 0.1 ppm, the ring opening reaction of lactone is remarkable, and the amount of the catalyst used is late, and is not economical. Conversely, although ring breakage reaction time becomes early in 10000 ppm or more, since physical properties, such as the endurance of the synthetic resin using the obtained compound and a water resisting property, worsen, neither is desirable.

[0019] 90–240 degrees C of reaction temperature are 100–220 degrees C preferably.

[0020] At less than 90 degrees C, the ring opening reaction of lactone is remarkable, and reaction temperature is late, and is not economical. On the contrary, since the depolymerization reaction of poly lactone which carried out ring breakage addition polymerization above 240 degrees C arises, neither is desirable. Moreover, a result with sufficient compounding to the hue of a product etc. in the ambient atmosphere of inert gas, such as nitrogen gas, is given during a reaction. Thus, the ultraviolet ray absorbent of this invention is compounded.

[0021] Although there is no limit and it can choose from large within the limits suitably especially as the blending ratio of coal of an ultraviolet absorption nature compound expressed with said synthetic resin and formula (1) which are blended into the constituent of this invention, it is usually good in the former:latter 80–99.995:20–0.005 and to blend by the weight ratio, so that it may be preferably set to 90–99.9:10–0.1.

[0022] At least one sort of well-known additives, such as an antioxidant, light stabilizer, a processing stabilizer, an antioxidant, and a compatibilizer, can be further blended with the constituent of this invention if needed. As an anti-oxidant, they are hindered phenolic antioxidants, such as 1,6-hexanediol-screw [3-(3, 5-G tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 3, and 5-G tert-butyl-4-3,5-di-t-buthyl-4-hydroxybenzylphosphonate diethylester, and dilauryl, for example. The Lynn system anti-oxidants, such as organic sulfur system anti-oxidants, such as 3 and 3'-dithio dipropionate, and trialkyl phenyl phosphate, etc. can be mentioned. As light stabilizer, nickel salt system light stabilizer, such as hindered amine light stabilisers, such as bis (2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) sebacate, and nickel dibutyldithiocarbamate, etc. can be mentioned, for example. As a processing stabilizer, the Lynn system processing stabilizers, such as tris (2, 4-G tert-buthylphenyl) phosphate, etc. can be mentioned, for example. As an antioxidant, 1 and 1-bis(4-hydroxyphenyl) cyclohexene, N, and N'-diphenyl-p-phenylene diamine etc. can be mentioned, for example. As a compatibilizer, thermoplastic rubbers, such as a styrene-styrene-butadiene-rubber block copolymer and a styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer, etc. can be mentioned, for example. Although especially the loadings of these additives are not restricted, it is good to usually use about 0.01 to 20% of the weight to synthetic resin.

[0023] The constituent of this invention can be used especially suitable for the application which may be exposed to light including especially daylight or ultraviolet rays, although it is usable for all the applications for which synthetic resin is used. As an example, for example A glass substitute, its surface coating material, a dwelling, The coating material for windowpanes, such as a facility and a transportation device, lighting glass, and light source cover glass, The member for the light sources which emits the ultraviolet rays of exterior and interior sheathing material, such as a dwelling, a facility, and a transportation device, and an inside-and-outside wearing coating, a fluorescent lamp, a mercury-vapor lamp, etc., Cutoff material, such as an electromagnetic wave generated from a precision instrument, the member for electronic electrical machinery and apparatus, and various displays, Containers, such as food, a chemistry article, and a chemical, or a packing material, the sheet for agriculture-and-manufacturing business, or film material, Fading inhibitors, such as printed matter, a dyeing object, and dyes and pigments, sun-block cream, a shampoo, The textiles for garments and fiber, such as cosmetics, such as a rinse and a charge for a haircut, sportswear, a stocking, and a hat, Stationery, such as optical supplies, such as medical-application instruments, such as home interior equipment, such as a curtain, a carpet, and wallpaper, a plastic lens, a contact lens, and an ocular prosthesis, a light filter, prism, a

mirror, and a photograph ingredient, a tape, and ink, a container reference plate, a display machine, etc. its surface coating material, etc. can be mentioned.

[0024]

[Example] A synthetic example (manufacture example of an ultraviolet absorption nature compound), an example (manufacture example of a synthetic-resin constituent), and the example of a comparison are hung up over below, and this invention is clarified further.

[0025] (Synthetic example 1) It added to the glass flask equipped with a cooling pipe, nitrogen installation tubing, the thermometer, and the stirrer 1 and 1-screw-[3-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-hydroxy-benzene ethanol] methane (product made from "Trade name MBEP" Otsuka Chemistry) 129.3g, epsilon-caprolactone 170.3g, and 50 ppm (a trade name "SCAT-24", Sankyo Organic Chemicals make) of Monod n-butyl tin fatty-acid salts. Since it was 0.43% when reaction temperature was kept at 150 degrees C and epsilon-caprolactone concentration in 6 hours after reaction mixture was measured by the gas chromatograph, the reaction was terminated. this -- a reactant -- the acid number (mgKOH/g) -- one . -- eight -- viscosity -- 2645 -- CP -- /-- 60 -- degree C -- GPC -- analysis -- from -- number average molecular weight -- (-- MN --) -- 1391 -- weight average molecular weight -- (-- MW --) -- 1688 -- MW/MN -- 1.213 -- a room temperature -- the liquefied object was obtained. The infrared absorption spectrum of the obtained compound (1) and the measurement result of Proton NMR are shown in drawing 1 and drawing 2 ', respectively.

[0026] Moreover, compound (1)10mg was dissolved in chloroform 50ml, the quartz cell of 1mm of optical path lengths was used, and the ultraviolet and visible absorption spectrum was measured. This result is shown in drawing 2 . Drawing 2 shows that a compound (1) shows sufficiently big absorption in an ultraviolet-rays field.

[0027] (Synthetic example 2) The same equipment as the synthetic example 1 was used, and it added 1 and 1-screw-[3-(2H-benzotriazol-2-IRU)-4-hydroxy-benzene ethanol] methane (product made from "Trade name MBEP" Otsuka Chemistry) 93.7g, epsilon-caprolactone 206.3g, and 50 ppm (a trade name "SCAT-24", Sankyo Organic Chemicals make) of Monod n-butyl tin fatty-acid salts. Since it was 0.55% when reaction temperature was kept at 150 degrees C and epsilon-caprolactone concentration in 6 hours after reaction mixture was measured by the gas chromatograph, the reaction was terminated. As for this reactant, the compound of MN2017, MW2465, and the room temperature solid-state of MW/MN1.222 was obtained from the acid number (mgKOH/g) 2.5, viscosity 987CP / 60 degrees C, and GPC analysis. The infrared absorption spectrum of the obtained compound (2) and the measurement result of Proton NMR are shown in drawing 4 ' and drawing 5 ', respectively.

[0028] Moreover, compound (2)10mg was dissolved in chloroform 50ml, the quartz cell of 1mm of optical path lengths was used, and the ultraviolet and visible absorption spectrum was measured. This result is shown in drawing 3 . Drawing 3 shows that a compound (2) shows sufficiently big absorption in an ultraviolet-rays field.

[0029] (An example 1 and example 1 of a comparison) Injection molding of the ultraviolet absorption nature polymer or the conventional ultraviolet ray absorbent obtained in the above-mentioned synthetic example was mixed and carried out to the polypropylene 100 weight section at a rate shown in the following table -1, and the JIS No. 2 dumbbell was obtained.

[0030]

[Table 1]

表-1

		紫外線吸収性化合物	重量部
実施例 1	No.1	合成例 1 の紫外線吸収性化合物	2
	No.2	合成例 2 の紫外線吸収性化合物	2
比較例 1	No.1	商品名「MBEP」	2
	No.2	配合せず	2

[0031] The exposure test by the sunshine weather meter was presented with the obtained dumbbell, the tension strength test after predetermined time exposure was performed, and each

tension destructive elongation percentage was investigated. A test condition is shown below and a test result is shown in drawing 4. It turns out that it has the lightfastness which this invention article compared and was conventionally excellent in elegance from drawing 4.

[0032] (1) exposure test use model: -- due cycle sunshine weather meter WEL-SUN-DC, Suga Test Instruments Co., Ltd. make, light source: carbon arc, and rainfall cycle: -- every 120 minutes -- a part for the rainfall during 18 minutes, the temperature: black panel 80 degree-C (2) tension strength test use model: Shimadzu autograph DSC, condition [by Shimadzu Corp.]: 200 kg/FS, and crosshead speed 50mm/, and GL= -- 30mm [0033] (An example 2 and example 2 of a comparison) Injection molding of the ultraviolet absorption nature polymer or the conventional ultraviolet ray absorbent obtained in the above-mentioned synthetic example was mixed and carried out to the polyvinyl chloride 100 weight section at a rate shown in the following table -2, and the plate with a thickness of 1.6mm was obtained. The exposure test was presented with the obtained plate like the example 1. A result is collectively shown in Table -2.

[0034]

[Table 2]

表-2

		紫外線吸収性化合物	重量部	暴露試験
実施例 2	No.1	合成例 1 の紫外線吸収性化合物	1	2000 時間変化無し
	No.2	合成例 2 の紫外線吸収性化合物	1	2000 時間変化無し
比較例 2	No.1	商品名「MBEP」	1	1200 時間で着色
	No.2	配合せず	1	600 時間で着色

[0035] (An example 3 and example 3 of a comparison) Injection molding of the ultraviolet absorption nature polymer or the conventional ultraviolet ray absorbent obtained in the above-mentioned synthetic example was mixed and carried out to the polyvinylidene chloride 100 weight section at a rate shown in the following table -3, and the plate with a thickness of 1.6mm was obtained. The exposure test was presented with the obtained plate like the example 1. A result is collectively shown in Table -3.

[0036]

[Table 3]

表-3

		紫外線吸収性化合物	重量部	暴露試験
実施例 3	No.1	合成例 1 の紫外線吸収性化合物	1	2000 時間変化無し
	No.2	合成例 2 の紫外線吸収性化合物	1	2000 時間変化無し
比較例 3	No.1	商品名「MBEP」	1	950 時間で着色
	No.2	配合せず	1	400 時間で着色

[0037] (An example 4 and example 4 of a comparison) Injection molding of the ultraviolet absorption nature polymer or the conventional ultraviolet ray absorbent obtained in the above-mentioned synthetic example was mixed and carried out to the polystyrene 100 weight section at a rate shown in the following table -4, and the plate with a thickness of 1.6mm was obtained.

[0038]

[Table 4]

表-4

		紫外線吸収性化合物	重量部
実施例 4	No.1	合成例 1 の紫外線吸収性化合物	1
	No.2	合成例 2 の紫外線吸収性化合物	1
比較例 4	No.1	商品名「MBEP」	1
	No.2	配合せず	1

[0039] After presenting an exposure test with the obtained plate like an example 1, the quantum of the color difference (ΔE_{ab}^*) of a plane surface was carried out using the color difference meter (trade name: color computer SM-2 and Suga Test Instruments Co., Ltd.). A result is shown in drawing 5. It turns out that it has the lightfastness which this invention article compared and excelled drawing 5 in elegance conventionally.

[0040] (An example 5 and example 5 of a comparison) Injection molding of the ultraviolet absorption nature polymer or the conventional ultraviolet ray absorbent obtained in the above-mentioned synthetic example was mixed and carried out to the acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer 100 weight section at a rate shown in the following table -5, and the plate with a thickness of 1.6mm was obtained.

[0041]

[Table 5]

表-5

		紫外線吸収性化合物	重量部
実施例 5	No.1	合成例 1 の紫外線吸収性化合物	1
	No.2	合成例 2 の紫外線吸収性化合物	1
比較例 5	No.1	商品名「MBEP」	1
	No.2	配合せず	1

[0042] After presenting an exposure test with the obtained plate like an example 1, the quantum of the color difference (ΔE_{ab}^*) of a plane surface was carried out using the color difference meter (trade name: color computer SM-2 and Suga Test Instruments Co., Ltd.). A result is shown in drawing 6. It turns out that it has the lightfastness which this invention article compared and excelled drawing 6 in elegance conventionally.

[0043] (An example 6 and example 6 of a comparison) Injection molding of the ultraviolet absorption nature polymer or the conventional ultraviolet ray absorbent obtained in the above-mentioned synthetic example was mixed and carried out to the polycarbonate 100 weight section at a rate shown in the following table -6, and the plate with a thickness of 1.6mm was obtained.

[0044]

[Table 6]

表-6

		紫外線吸収性化合物	重量部
実施例 6	No.1	合成例 1 の紫外線吸収性化合物	1
	No.2	合成例 2 の紫外線吸収性化合物	1
比較例 6	No.1	商品名「MBEP」	1
	No.2	配合せず	1

[0045] After presenting an exposure test with the obtained plate like an example 1, the quantum of the color difference (ΔE_{ab}^*) of a plane surface was carried out using the color difference meter (trade name: color computer SM-2 and Suga Test Instruments Co., Ltd.). A result is shown in drawing 7. It turns out that it has the lightfastness which the constituent (this invention article) using the ultraviolet ray absorbent of this invention compared, and excelled drawing 7 in the constituent (conventional article) using the conventional ultraviolet ray absorbent.

[0046] (An example 7 and example 7 of a comparison) It mixed with the loadings which show in tetrachloroethane the ultraviolet absorption nature polymer obtained in the above-mentioned synthetic example, or a conventional ultraviolet ray absorbent and polystyrene in the following table -7, and considered as the homogeneity solution. These solutions were dropped using the spin coater on the disk made from quartz glass with a diameter [of 30mm], and a thickness of 1mm, and the homogeneity thin film with a thickness of 0.9-1.0 micrometers was created. This disk was put in into 70-degree C warm water, and the absorbance in 340nm of this thin film was measured every 2 hours.

[0047] The thing using the conventional ultraviolet ray absorbent (example 7 of a comparison) decreased almost linearly [an absorbance] by the elution of the used ultraviolet ray absorbent. On the other hand, the thing using the polymer (an example 7, ultraviolet absorption nature polymer of this invention) of the synthetic example 1 does not have elution (exuding), and the absorbance was held to the same extent as the first stage. The initial absorbance (A0) in 340nm of each thin film, the absorbance of 10 hours after (A10), and absorbance retention (% , A10/A0) are written together to Table -7.

[0048]

[Table 7]

表-7

	紫外線吸収性化合物	配合量 (mg)	上段 : A 0 上段 : A 10	吸光度保持率 (%)
実施例 7	合成例 1 の紫外線吸収性化合物	100	0.320	99.3
	ポリスチレン	900	0.318	
比較例 7	商品名「MBEP」	100	0.325	74.8
	ポリスチレン	900	0.243	

[0049] Moreover, as for the disk with which a change according [after 500 hour progress] to viewing in the disk obtained in the example 7 obtained the disk of 10 hours after in the example 7 of a comparison to having not accepted when the same sunshine weather meter as an example 1 performed the exposure test, yellow-ization was checked in 200 hours. Therefore, it turns out that it has lightfastness with the stable constituent of this invention.

[0050] (An example 8 and example 8 of a comparison) It mixed with the loadings which show in tetrachloroethane the ultraviolet absorption nature polymer obtained in the above-mentioned synthetic example 2, or a conventional ultraviolet ray absorbent and a conventional polymethyl methacrylate (PMMA) in the following table -8, and considered as the homogeneity solution. The homogeneity thin film with a thickness of about 1 micrometer was prepared like the approach shown in the example 7 using these solutions. This disk was put in into 70-degree C warm water, and the absorbance in 340nm of this thin film was measured every 2 hours. A result is shown in Table -8.

[0051]

[Table 8]

表-8

	紫外線吸収性化合物	配合量 (mg)	上段 : A 0 上段 : A 10	吸光度保持率 (%)
実施例 7	合成例 1 の紫外線吸収性化合物	150	0.468	97.9
	PMMA	850	0.458	
比較例 7	商品名「MBEP」	100	0.430	18.4
	PMMA	900	0.079	

[0052] It became clear that an ultraviolet absorption nature polymer was held completely and did not carry out elution (exuding) into a resin matrix in the constituent of this invention from the result of Table -8.

[0053] (An example 10 and example 10 of a comparison) 15mg of ultraviolet absorption nature polymers, polyethylene terephthalate 85mg (example 10), or 5mg (2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol) of the conventional ultraviolet ray absorbents and polyethylene terephthalate 95mg (example 10 of a comparison) obtained in the synthetic example 2 was used as the thin film like the example 7, respectively. The obtained thin film was put in into 70-degree C 2% sodium-hydroxide water solution. The absorbance (At) in 340nm of this film or 231nm was measured every 2 hours, and retention was expressed as At/Ao. When the ultraviolet absorption engine performance 10 hours after and membranous retention were measured, in addition to the elution (percentage reduction with a retention of 340nm is 85%) of an ultraviolet ray absorbent

with the polyethylene terephthalate film or polyethylene terephthalate independent film containing the conventional ultraviolet ray absorbent, in the example 10, each was held about 100% to the dissolution (the percentage reduction of the retention in 231nm being 50%) of the polyethylene terephthalate film being remarkable.

[0054]

[Effect of the Invention] According to this invention, the resin constituent which has the light-proof and chemical resistance which were moreover stabilized in the long run on high level can be offered.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the infrared absorption spectrum of the compound (1) obtained in the synthetic example 1.

[Drawing 2] It is the ultraviolet and visible absorption spectrum of the compound (1) obtained in the synthetic example 1.

[Drawing 3] It is the ultraviolet and visible absorption spectrum of the compound (2) obtained in the synthetic example 2.

[Drawing 4] It is the graph which shows the tractive characteristics of elegance (example 1 of a comparison) this invention article after an exposure test (example 1), and conventionally.

[Drawing 5] It is the graph which shows the color difference (ΔE_{ab}^*) of elegance (example 4 of a comparison) this invention article after an exposure test (example 4), and conventionally.

[Drawing 6] It is the graph which shows the color difference (ΔE_{ab}^*) of elegance (example 5 of a comparison) this invention article after an exposure test (example 5), and conventionally.

[Drawing 7] It is the graph which shows the color difference (ΔE_{ab}^*) of elegance (example 6 of a comparison) this invention article after an exposure test (example 6), and conventionally.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

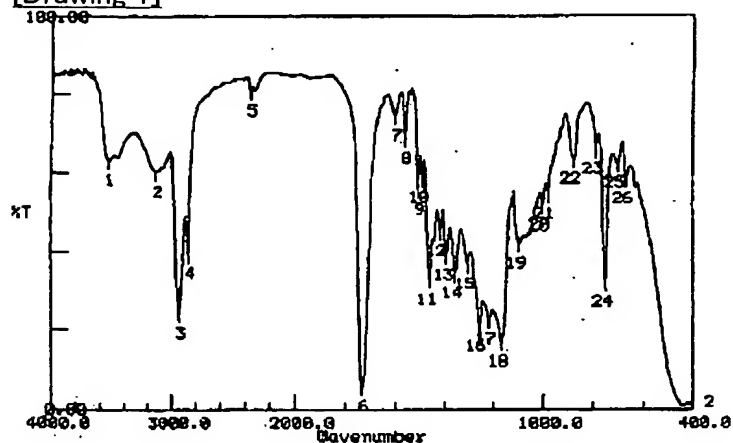
1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

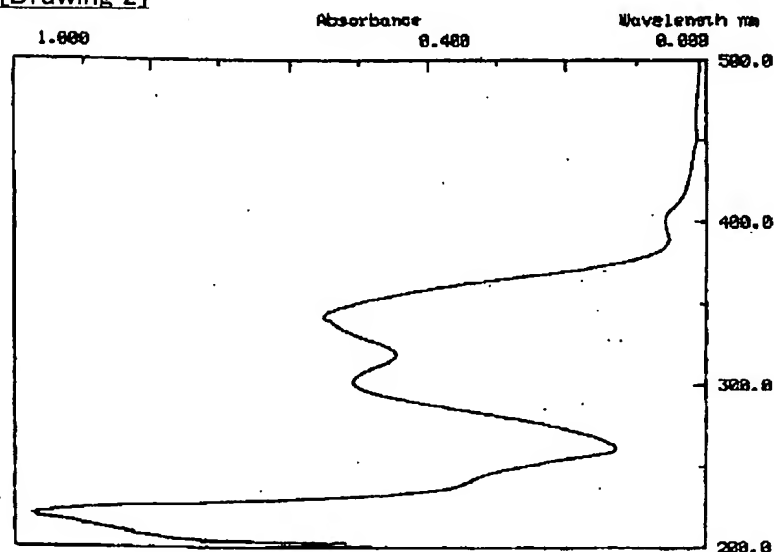
3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

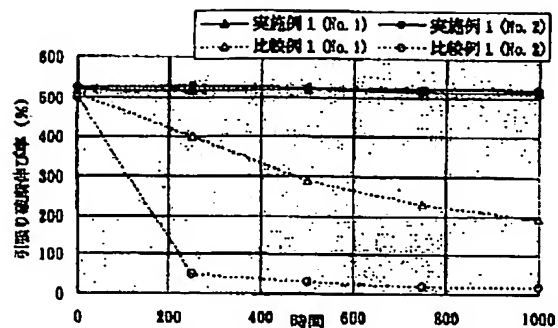
[Drawing 1]



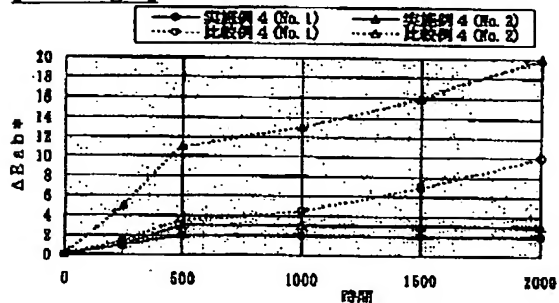
[Drawing 2]



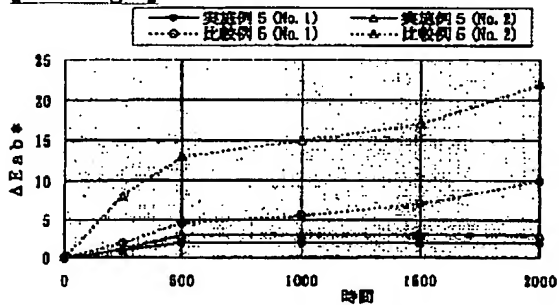
[Drawing 4]



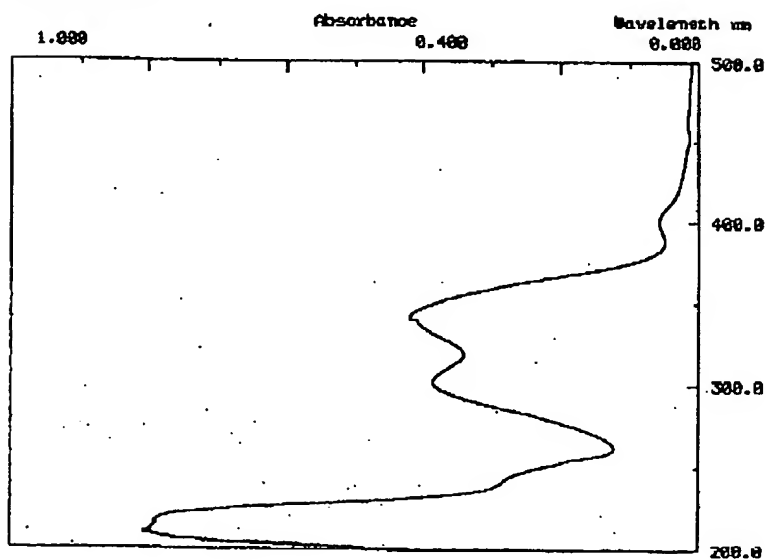
[Drawing 5]



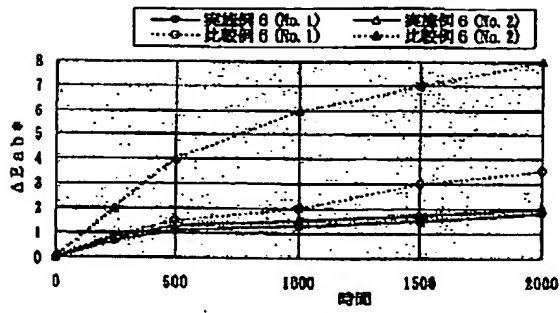
[Drawing 6]



[Drawing 3]



[Drawing 7]



[Translation done.]

(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成10年(1998)10月6日

審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全 10 頁)

(74)代理人 弁理士 三浦 良和

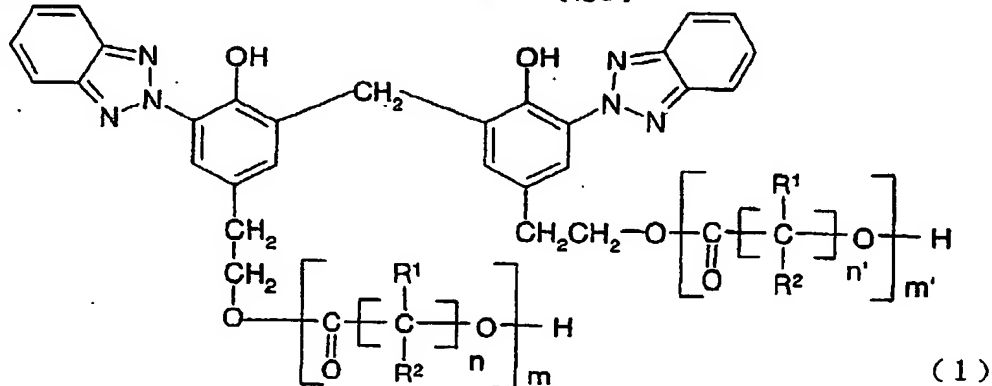
($R^1 \sim R^2$: H, 炭素数 1~10 のアルキル基, n および n' は 4~8 の整数, m および m' は 1~20)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 紫外線吸収基を含有するポリエステル系紫外線吸収剤。

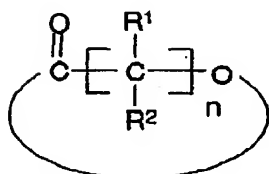
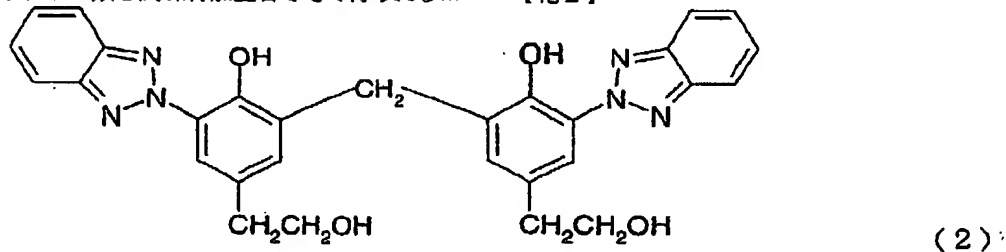
*【請求項2】 式(1)で示される化合物を有効成分とする請求項1記載の紫外線吸収剤。

【化1】



(R¹ ~ R² ; H、炭素数1~10のアルキル基、nおよびn'は4~8の整数、mおよびm'は1~20)

【請求項3】 式(2)で表わされる化合物に式(3) 20※請求項2記載の紫外線吸収剤の製造方法。で表わされるラクトン類を開環付加重合させて得られる※ 【化2】



(R¹ ~ R² ; H、炭素数1~10のアルキル基、nは4~8の整数)

【請求項4】 合成樹脂及び請求項2記載の紫外線吸収剤を含む樹脂組成物。

【請求項5】 合成樹脂が、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリエステル、アクリロニトリル-ブタジエンスチレン樹脂及び熱可塑性ポリウレタン樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項4に記載の樹脂組成物。

★【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、紫外線吸収剤とその製造方法及び耐光及び耐薬品性に優れた樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】高強度、高耐久性及び良好な成形加工性を有する合成樹脂は、例えば自動車、電気・電子、建築等の広範な産業分野において汎用されているが、日光等

の紫外線を含む光に晒されると、紫外線によって劣化や変色を受け、分子量低下ひいては強度低下を起こすという欠点を有している。

【0003】合成樹脂の紫外線に対する耐久性（耐光性）を向上させるために、紫外線吸収剤を添加することが通常行なわれている。このような紫外線吸収剤としては、例えば2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、5-クロロ-2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール等のベンゾトリアゾール類や2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら従来の紫外線吸収剤は低分子量の低沸点化合物であるため、これらを合成樹脂に添加すると種々の不都合を生ずる。例えば紫外線吸収剤を多量に添加すると、相分離を起こして合成樹脂の透明性や機械的強度を低下させることになる。そこで紫外線吸収剤の添加を極力少量に止めているが、その場合には合成樹脂の耐光性を満足できる程度に向上し得ない。また紫外線吸収剤は合成樹脂の成形時に揮散又は熱分解したり、或いは成形品表面に滲み出すため、長期に亘って安定な耐光性を合成樹脂に付与することが不可能になる。

【0005】上記のような欠点を解消するために、上記紫外線吸収剤にビニル基等の重合性二重結合を有する基を付与し、このものを重合させて高分子量化し、樹脂との相溶性を改善したり、紫外線吸収剤の揮散、熱分解、滲出等を防止しようとする試みがなされている（特開昭60-38411号公報、特開昭62-181360号公報、特開平3-281685号公報等）。

【0006】しかしながら、これら紫外線吸収性重合体にも、次に示すような欠点があり、改善の余地が残されている。即ち、合成樹脂の種類によっては相溶性が不充分であり、やはり合成樹脂の機械的強度を低下させる。この傾向は特にポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等の熱可塑性樹脂に顕著である。また長期的な耐光性の点でも未だ満足できるものではない。

【0007】更に、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリエステル、熱可塑性ポリウレタン樹脂等の熱可塑性樹脂は極めて高い機械的強度を有し、各種成形用材料として広く用いられているが、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエステル及び熱可塑性ポリウレタン樹脂はアルカリ成分によって分解を受け、その機械的強度が低下するという欠点があり、またポリアミド樹脂はメタノール等の汎用の溶剤に溶解するという欠点があり、いずれも耐アルカリ性や耐溶剤性等の耐薬品性の改善が望まれている。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来技術の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、公知の紫外線吸収剤を原料にして得られる重合化合物が、広い範囲の合成樹脂との相溶性に優れ、合成樹脂の好ましい特性を損なうことなく優れた耐光性を付与することができ、しかも合成樹脂の成形時に揮散や熱分解を生ずることがなく且つ成形品表面に滲出することがないため、合成樹脂に長期に亘って安定な耐光性を付与し得ることを見出した。更に上記特定の重合化合物を有効成分とする紫外線吸収剤は、耐アルカリ性や耐溶剤性に乏しい合成樹脂に優れた耐アルカリ性や耐溶剤性を付与し得ることをも見出した。本発明は、斯かる知見に基づき完成されたものである。

【0009】即ち、本発明は、合成樹脂及び特定の化合物を有効成分とする紫外線吸収剤及びそれを含有する耐光及び耐薬品性樹脂組成物に係る。

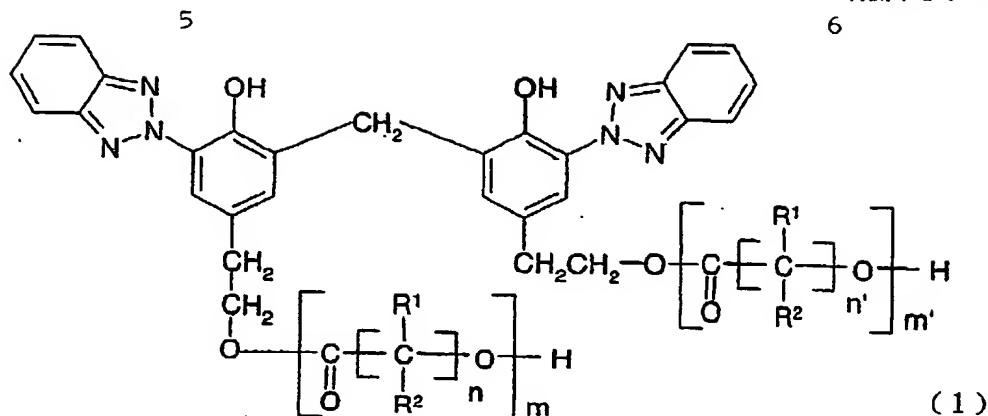
【0010】

【発明の実施の形態】本発明において、合成樹脂としては、特に限定がなく従来公知のものを広く使用することができるが、紫外線吸収剤（紫外線吸収性重合体又は紫外線吸収性化合物とも称す。）の添加し易さ等を考慮すると、熱可塑性樹脂がより好適に使用できる。熱可塑性樹脂としては、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリエステル、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン（ABS）樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、塩化ビニル-塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体、アクリロニトリル-スチレン（AS）樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、液晶プラスチック等を挙げることができる。この中でも、例えばポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリスチレン、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリアミド、ポリエステル、ABS樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂等を好ましく使用できる。更にこれらの中でもポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリカーボネート、ポリエステル、熱可塑性ポリウレタン樹脂等の耐アルカリ性に乏しい熱可塑性樹脂やポリアミド等の耐溶剤性に乏しい熱可塑性樹脂を特に好ましく使用できる。本発明ではこれら合成樹脂を1種単独で使用してもよいし、2種以上混合して使用してもよい。

【0011】本発明において、紫外線吸収性重合体としては、下記式（1）で示される化合物を有効成分とする紫外線吸収剤を使用するのがよい。

【0012】

【化3】

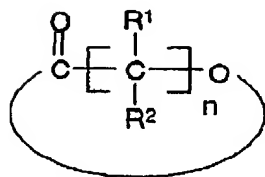
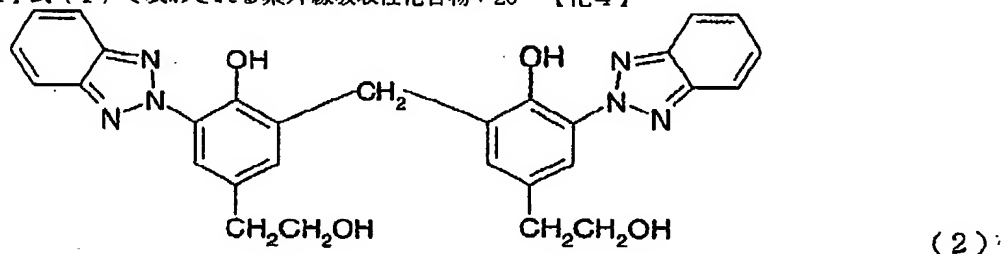


($R^1 \sim R^2$; H、炭素数1~10のアルキル基、 n および n' は4~8の整数、 m および m' は1~20)

【0013】式(1)で表わされる紫外線吸収性化合物としては、 m 及び m' の値が上記の範囲内にある限り特に制限がなく使用することができる。

*の製造方法としては、下記式(2)で表わされるアルコールに下記式(3)で表わされるラクトン類を開環付加重合させて得るものである。

【0014】式(1)で表わされる紫外線吸収性化合物*20 【化4】



($R^1 \sim R^2$; H、炭素数1~10のアルキル基、 n は4~8の整数)

【0015】前記式(2)で表わされるアルコールは、ビス[3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシ-ベンゼンエタノール]メタンである。このアルコールは、合成物や市販品を用いることができる。

【0016】前記式(3)で表わされるラクトン類としては ϵ -カプロラクトン、トリメチル ϵ -カプロラクトン、モノメチル ϵ -カプロラクトン、 γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン等が挙げられる。

【0017】前記式(2)で表わされるアルコールへの前記式(3)で表わされるラクトン類の開環付加重合さ※50

40※せる場合に用いる触媒としてはテトラエチルチタネート、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート等の有機チタン系化合物、オクチル酸第一スズ、ジブチルスズオキサイド、ジブチルスズジラウレート、モノ- n -ブチルスズ脂肪酸塩等の有機スズ化合物、塩化第一スズ、臭化第一スズ、ヨウ化第一スズ等のハロゲン化第一スズ等が挙げられる。

【0018】触媒の使用量は仕込み原料に対して0.1~10000ppm、好ましくは1~5000ppmである。触媒の使用量が0.1ppm未満ではラクトン類の開環反応が著しく遅く、経済的でない。逆に1000

0ppm以上では開環反応時間は早くなるが、得られた化合物を用いた合成樹脂の耐久性、耐水性などの物性が悪くなるのでいずれも好ましくない。

【0019】反応温度は90～240℃、好ましくは100～220℃である。

【0020】反応温度が90℃未満ではラクトン類の開環反応が著しく遅く、経済的でない。逆に、240℃以上では開環付加重合したポリラクトンの解重合反応が生じるので、いずれも好ましくない。また、反応中は窒素ガス等の不活性ガスの雰囲気中で合成することが製品の色相等に良い結果を与える。このようにして本発明の紫外線吸収剤が合成される。

【0021】本発明の組成物中に配合される前記合成樹脂及び式(1)で表わされる紫外線吸収性化合物の配合割合としては、特に制限がなく広い範囲内から適宜選択できるが、通常、前者：後者を重量比で80～99.995：20～0.005、好ましくは90～99.9：10～0.1となるように配合するのがよい。

【0022】本発明の組成物には、更に必要に応じて酸化防止剤、光安定剤、加工安定剤、老化防止剤、相溶化剤等の公知の添加剤の少なくとも1種を配合することができる。酸化防止剤としては、例えば1,6-ヘキサジオールビス〔3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕、3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、ジエチルエステル等のヒンダードフェノール系酸化防止剤、ジラウリル 3,3'-ジチオジプロピオネート等の有機イオウ系酸化防止剤、トリアルキルフェニルホスフェート等のリン系酸化防止剤等を挙げることができる。光安定剤としては、例えばビス(2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート等のヒンダードアミン系光安定剤、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル等のニッケル塩系光安定剤等を挙げることができる。加工安定剤としては、例えばトリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスフェート等のリン系加工安定剤等を挙げることができる。老化防止剤としては、例えば1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキセン、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン等を挙げることができる。相溶化剤としては、例えばスチレン-ブタジエン-スチレン・ブロック共重合体、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレン・ブロック共重合体等の熱可塑性ゴム等を挙げることができる。これら添加剤の配合量は特に制限されないが、通常合成樹脂に対して0.01～20重量%程度用いるのがよい。

【0023】本発明の組成物は、合成樹脂が使用される全ての用途に使用可能であるが、特に日光又は紫外線を含む光に晒される可能性のある用途に特に好適に使用できる。具体例としては、例えばガラス代替品とその表面コーティング材、住居、施設、輸送機器等の窓ガラ

ス、採光ガラス及び光源保護ガラス用のコーティング材、住居、施設、輸送機器等の内外装材及び内外装用塗料、蛍光灯、水銀灯等の紫外線を発する光源用部材、精密機械、電子電気機器用部材、各種ディスプレイから発生する電磁波等の遮断用材、食品、化学品、薬品等の容器又は包装材、農工業用シート又はフィルム材、印刷物、染色物、染料等の退色防止剤、日焼け止めクリーム、シャンプー、リンス、整髪料等の化粧品、スポーツウェア、ストッキング、帽子等の衣料用繊維製品及び繊維、カーテン、絨毯、壁紙等の家庭用内装品、プラスチックレンズ、コンタクトレンズ、義眼等の医療用器具、光学フィルター、プリズム、鏡、写真材料等の光学用品、テープ、インク等の文房具、標示板、標示器等とその表面コーティング材等を挙げることができる。

【0024】

【実施例】以下に、合成例(紫外線吸収性化合物の製造実施例)、実施例(合成樹脂組成物の製造実施例)及び比較例を掲げて本発明をより一層明らかにする。

【0025】(合成例1)冷却管、窒素導入管、温度計及び攪拌器を備えたガラス製フラスコに、1,1-ビス-〔3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンエタノール〕メタン(商品名「MBEP」、大塚化学(株)製)129.3g、ε-カプロラクトン170.3g、モノ-n-ブチルスズ脂肪酸塩(商品名「SCAT-24」、三共有機合成(株)製)50ppm加えた。反応温度を150℃に保ち6時間後反応液中のε-カプロラクトン濃度をガスクロマトグラフで測定したところ0.43%であったので反応を終了させた。この反応物は、酸価(mgKOH/g)1.8、粘度2645CP/60℃、GPC分析から数平均分子量(MN)1391、重量平均分子量(MW)1688、MW/MN1.213の室温液状の物が得られた。得られた化合物(1)の赤外線吸収スペクトル及びプロトンNMRの測定結果をそれぞれ図1、図2'に示す。

【0026】また、化合物(1)10mgをクロロホルム50mlに溶解し、光路長1mmの石英セルを使用して、紫外可視吸収スペクトルを測定した。この結果を図2に示す。図2より化合物(1)は紫外線領域で充分大きな吸収を示すことが判る。

【0027】(合成例2)合成例1と同様な装置を使用し、1,1-ビス-〔3-(2H-ベンゾトリアゾール-2-イル)-4-ヒドロキシベンゼンエタノール〕メタン(商品名「MBEP」、大塚化学(株)製)93.7g、ε-カプロラクトン206.3g、モノ-n-ブチルスズ脂肪酸塩(商品名「SCAT-24」、三共有機合成(株)製)50ppm加えた。反応温度を150℃に保ち6時間後反応液中のε-カプロラクトン濃度をガスクロマトグラフで測定したところ0.55%であったので反応を終了させた。この反応物は、酸価(m

g KOH/g) 2.5、粘度987CP/60℃、GPC分析からMN2017、MW2465、MW/MN

1.222の室温固体の化合物が得られた。得られた化合物(2)の赤外線吸収スペクトル及びプロトンNMRの測定結果をそれぞれ図4'、図5'に示す。

【0028】また、化合物(2)10mgをクロロホルム50mlに溶解し、光路長1mmの石英セルを使用し、紫外可視吸収スペクトルを測定した。この結果を図*

表-1

		紫外線吸収性化合物	重量部
実施例1	No.1	合成例1の紫外線吸収性化合物	2
	No.2	合成例2の紫外線吸収性化合物	2
比較例1	No.1	商品名「MBEP」	2
	No.2	配合せず	2

【0031】得られたダンベルをサンシャインウェザーメーターによる暴露試験に供し、所定時間暴露後引張り強度試験を行ない、それぞれの引張り破壊伸び率を調べた。試験条件を以下に示し、試験結果を図4に示す。図4から、本発明品が従来品に比し優れた耐光性を有していることが判る。

【0032】(1) 暴露試験

使用機種：デューサイクルサンシャインウェザーメーターWEL-SUN-DC、スガ試験機(株)製、光源：カーボンアーク、降雨サイクル：120分毎に18分間降雨、温度：ブラックパネル80℃

(2) 引張り強度試験

表-2

		紫外線吸収性化合物	重量部	暴露試験
実施例2	No.1	合成例1の紫外線吸収性化合物	1	2000時間変化無し
	No.2	合成例2の紫外線吸収性化合物	1	2000時間変化無し
比較例2	No.1	商品名「MBEP」	1	1200時間で着色
	No.2	配合せず	1	600時間で着色

【0035】(実施例3及び比較例3)ポリ塩化ビニルデン100重量部に対し、上記合成例で得た紫外線吸収性重合体又は従来の紫外線吸収剤を下記表-3に示す割合で混合し、射出成形して厚さ1.6mmの平板を得

表-3

		紫外線吸収性化合物	重量部	暴露試験
実施例3	No.1	合成例1の紫外線吸収性化合物	1	2000時間変化無し
	No.2	合成例2の紫外線吸収性化合物	1	2000時間変化無し
比較例3	No.1	商品名「MBEP」	1	950時間で着色
	No.2	配合せず	1	400時間で着色

【0037】(実施例4及び比較例4)ポリスチレン100重量部に対し、上記合成例で得た紫外線吸収性重合体又は従来の紫外線吸収剤を下記表-4に示す割合で混

*3に示す。図3より化合物(2)は紫外線領域で充分大きな吸収を示すことが判る。

【0029】(実施例1及び比較例1)ポリプロピレン100重量部に対し、上記合成例で得た紫外線吸収性重合体又は従来の紫外線吸収剤を下記表-1に示す割合で混合し、射出成形してJIS2号ダンベルを得た。

【0030】

【表1】

※使用機種：島津オートグラフDSC、(株)島津製作所製条件：200kg/FS、クロスヘッドスピード50mm/分、GL=30mm

【0033】(実施例2及び比較例2)ポリ塩化ビニル100重量部に対し、上記合成例で得た紫外線吸収性重合体又は従来の紫外線吸収剤を下記表-2に示す割合で混合し、射出成形して厚さ1.6mmの平板を得た。得られた平板を、実施例1と同様にして暴露試験に供した。結果を表-2に併せて示す。

【0034】

【表2】

★た。得られた平板を、実施例1と同様にして暴露試験に供した。結果を表-3に併せて示す。

【0036】

【表3】

☆合し、射出成形して厚さ1.6mmの平板を得た。

【0038】

【表4】

表-4

		紫外線吸収性化合物	重量部
実施例4	No.1	合成例1の紫外線吸収性化合物	1
	No.2	合成例2の紫外線吸収性化合物	1
比較例4	No.1	商品名「MBEP」	1
	No.2	配合せず	1

【0039】得られた平板を、実施例1と同様にして暴露試験に供した後、色差計（商品名：カラーコンピューターSM-2、スガ試験機（株））を用いて平板表面の色差（ ΔE_{ab}^* ）を定量した。結果を図5に示す。図5より、本発明品が従来品に比し優れた耐光性を有することが判る。

【0040】（実施例5及び比較例5）アクリロニトリ*

表-5

		紫外線吸収性化合物	重量部
実施例5	No.1	合成例1の紫外線吸収性化合物	1
	No.2	合成例2の紫外線吸収性化合物	1
比較例5	No.1	商品名「MBEP」	1
	No.2	配合せず	1

【0042】得られた平板を、実施例1と同様にして暴露試験に供した後、色差計（商品名：カラーコンピューターSM-2、スガ試験機（株））を用いて平板表面の色差（ ΔE_{ab}^* ）を定量した。結果を図6に示す。図6より、本発明品が従来品に比し優れた耐光性を有することが判る。

表-6

		紫外線吸収性化合物	重量部
実施例6	No.1	合成例1の紫外線吸収性化合物	1
	No.2	合成例2の紫外線吸収性化合物	1
比較例6	No.1	商品名「MBEP」	1
	No.2	配合せず	1

【0045】得られた平板を、実施例1と同様にして暴露試験に供した後、色差計（商品名：カラーコンピューターSM-2、スガ試験機（株））を用いて平板表面の色差（ ΔE_{ab}^* ）を定量した。結果を図7に示す。図7より、本発明の紫外線吸収剤を用いた組成物（本発明品）が従来の紫外線吸収剤を用いた組成物（従来品）に比し優れた耐光性を有することが判る。

【0046】（実施例7及び比較例7）上記合成例で得た紫外線吸収性重合体又は従来の紫外線吸収剤とポリスチレンとをテトラクロロエタン中で下記表-7に示す配合量で混合し、均一溶液とした。これらの溶液を、スピンコーターを用いて直径30mm、厚さ1mmの石英ガラス製ディスク上に滴下し、厚さ0.9~1.0 μ mの★

*ループタジエンスチレン共重合体100重量部に対し、上記合成例で得た紫外線吸収性重合体又は従来の紫外線吸収剤を下記表-5に示す割合で混合し、射出成形して厚さ1.6mmの平板を得た。

【0041】

【表5】

※【0043】（実施例6及び比較例6）ポリカーボネート100重量部に対し、上記合成例で得た紫外線吸収性重合体又は従来の紫外線吸収剤を下記表-6に示す割合で混合し、射出成形して厚さ1.6mmの平板を得た。

【0044】

※【表6】

★均一薄膜を作成した。該ディスクを70℃の温水中に入れ、該薄膜の340nmにおける吸光度を2時間毎に測定した。

【0047】従来の紫外線吸収剤（比較例7）を用いたものは、用いた紫外線吸収剤の溶出により吸光度がほぼ直線的に減少した。これに対し、合成例1の重合体（実施例7、本発明の紫外線吸収性重合体）を用いたものは溶出（滲出し）がなく、吸光度が初期と同程度に保持されていた。それぞれの薄膜の340nmにおける初期吸光度（A0）、10時間後の吸光度（A10）及び吸光度保持率（%、A10/A0）を表-7に併記する。

【0048】

【表7】

	紫外線吸収性化合物	配合量 (mg)	上段: A0 上段: A10	吸光度保持率 (%)
実施例7	合成例1の紫外線吸収性化合物	100	0.320	99.3
	ポリスチレン	900	0.318	
比較例7	商品名「MBEP」	100	0.325	74.8
	ポリスチレン	900	0.243	

【0049】また、10時間後のディスクを実施例1と同様のサンシャインウェザーメーターで暴露試験を行なったところ、実施例7で得たディスクは500時間経過後も目視による変化は認められなかったのに対して、比較例7で得たディスクは200時間で黄色化が確認された。従って、本発明の組成物が安定な耐光性を有していることが判る。

【0050】(実施例8及び比較例8)上記合成例2で得た紫外線吸収性重合体又は従来の紫外線吸収剤とポリ*

表-8

	紫外線吸収性化合物	配合量 (mg)	上段: A0 上段: A10	吸光度保持率 (%)
実施例7	合成例1の紫外線吸収性化合物	150	0.468	97.9
	PMMA	850	0.458	
比較例7	商品名「MBEP」	100	0.430	18.4
	PMMA	900	0.079	

【0052】表-8の結果から、本発明の組成物においては、紫外線吸収性重合体が樹脂マトリックス中に完全に保持されて溶出(滲出し)することが全くないことが判明した。

【0053】(実施例10及び比較例10)合成例2で得た紫外線吸収性重合体15mgとポリエチレンテレフタレート85mg(実施例10)又は従来の紫外線吸収剤(2-(2'-ヒドロキシ-5'メチルフェニル)ベンゾトリアゾール)5mgとポリエチレンテレフタレート95mg(比較例10)をそれぞれ実施例7と同様にして薄膜とした。得られた薄膜を70℃の2%水酸化ナトリウム水溶液中に入れた。該膜の340nm又は231nmにおける吸光度(A_t)を2時間毎に測定し、保持率をA_t/A₀として表わした。10時間後の紫外線吸収性能及び膜の保持率を測定したところ、従来の紫外線吸収剤を含むポリエチレンテレフタレート膜又はポリエチレンテレフタレート単独膜では紫外線吸収剤の溶出(340nmでの保持率の減少率が85%)に加えてポリエチレンテレフタレート膜の溶解(231nmにおける保持率の減少率が50%)が顕著であるのに対し、実施例10ではいずれもほぼ100%保持されていた。

【0054】

※

*メタクリル酸メチル(PMMA)とをテトラクロロエタン中で下記表-8に示す配合量で混合し、均一溶液とした。これらの溶液を用いて、実施例7で示した方法と同様にして厚さ約1μmの均一薄膜を調製した。該ディスクを70℃の温水中に入れ、該薄膜の340nmにおける吸光度を2時間毎に測定した。結果を表-8に示す。

【0051】

【表8】

※【発明の効果】本発明によれば、高いレベルでしかも長期的に安定した耐光及び耐薬品性を有する樹脂組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 合成例1で得られた化合物(1)の赤外線吸収スペクトルである。

【図2】 合成例1で得られた化合物(1)の紫外可視吸収スペクトルである。

【図3】 合成例2で得られた化合物(2)の紫外可視吸収スペクトルである。

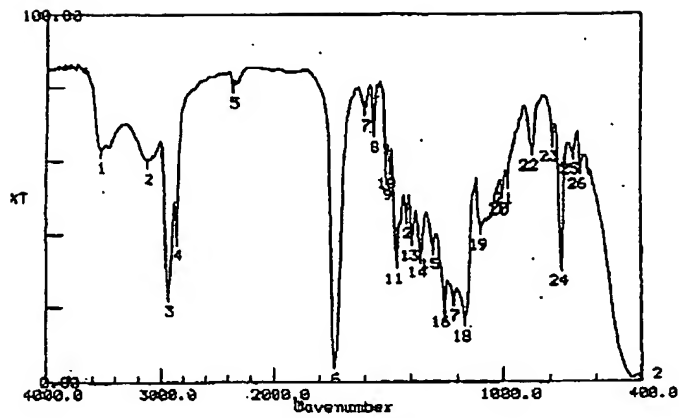
【図4】 暴露試験後の本発明品(実施例1)と従来品(比較例1)の引張り特性を示すグラフである。

【図5】 暴露試験後の本発明品(実施例4)と従来品(比較例4)の色差(ΔE_{ab}*)を示すグラフである。

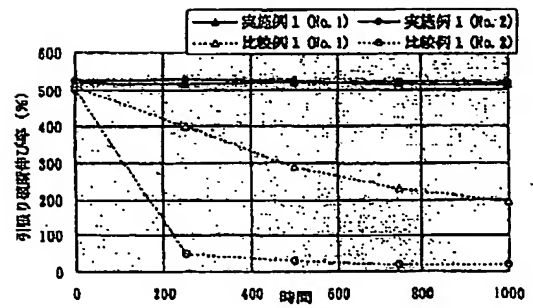
【図6】 暴露試験後の本発明品(実施例5)と従来品(比較例5)の色差(ΔE_{ab}*)を示すグラフである。

【図7】 暴露試験後の本発明品(実施例6)と従来品(比較例6)の色差(ΔE_{ab}*)を示すグラフである。

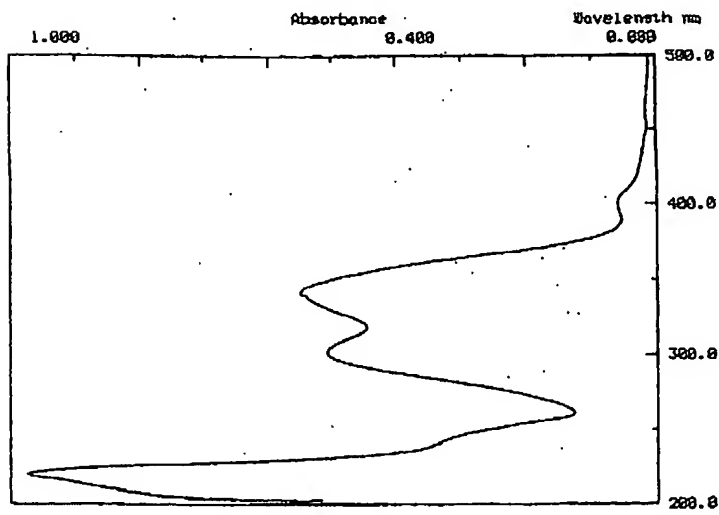
【図1】



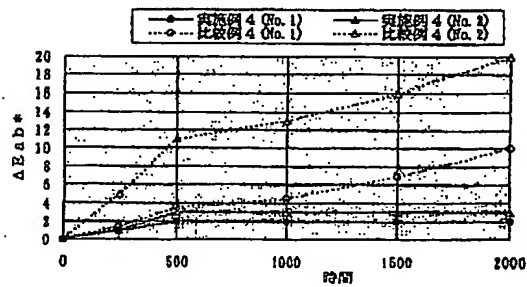
【図4】



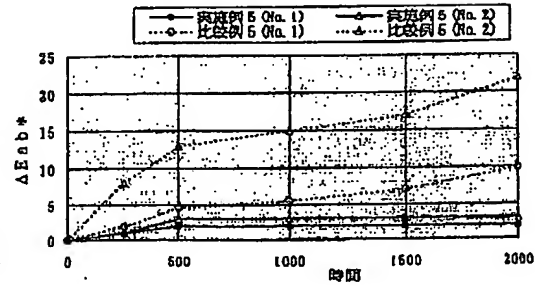
【図2】



【図5】



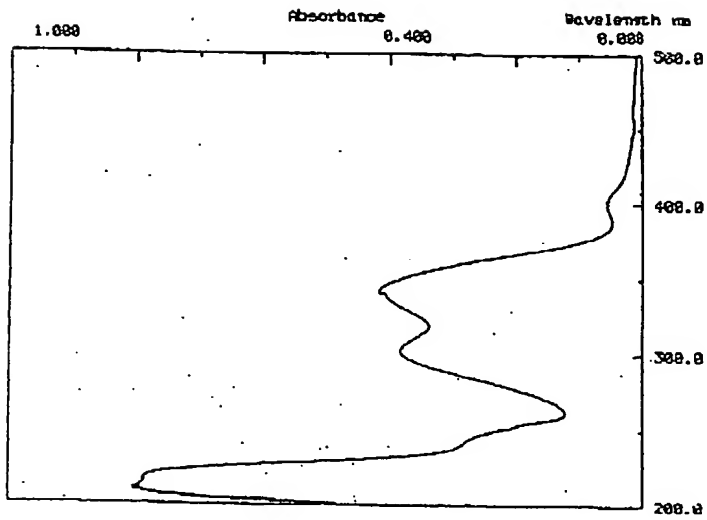
【図6】



(10)

特開平10-265557

【図3】



【図7】

